

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：14301
 研究種目：研究活動スタート支援
 研究期間：2012
 課題番号：24860033
 研究課題名（和文）水分子雰囲気下における、よく規定された酸化物表面の光触媒メカニズムの解明
 研究課題名（英文）Mechanism of photocatalytic water splitting on well-defined oxide surfaces under water vapor environment.
 研究代表者
 杉本敏樹（SUGIMOTO TOSHIKI）
 京都大学・大学院理学研究科・助教
 研究者番号：00630782

研究成果の概要（和文）：

光触媒の反応活性点の構造、及び反応メカニズムを明らかにするべく、既存の表面科学的手法の限界を超えたオペランド振動分光法の礎を築いた。光触媒（助触媒）のモデル表面として、超高真空中で表面構造を規定した Cr（混合）酸化物表面を作成した。これらの表面に形成させる予定の水の擬似液体層の制御法を確立した。界面選択的なヘテロダイン検出和周波発生振動分光の測定系を立ち上げ、実反応条件下の助触媒モデル系に応用する指針を得た。

研究成果の概要（英文）：

We established the foundation of the *In-situ/operando* vibrational spectroscopy of water adsorbed on photocatalytic surfaces. The (0001) surfaces of α -Cr₂O₃(0001) was prepared as a surface of model catalyst. We succeeded in controlling the thickness of quasi-liquid water layer on CaF₂ surfaces, which may open up a new technique to study photocatalytic reaction at gas/solid interface. Heterodyne-detected sum frequency generation spectroscopy for water adsorbed on solid surfaces was developed as a probe of photocatalytic process.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2012 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
総計	1,200,000	360,000	1,560,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：薄膜・表面界面物性

キーワード：表面・界面物性、光触媒

1. 研究開始当初の背景

化石燃料に依存しない社会の実現に向けて、太陽光をエネルギーとして利用する技術

開発が望まれている。その中で、水素は長期に亘って蓄積可能な化学エネルギーのキャリアとして注目を集めており、太陽光で水か

ら水素を製造する半導体光触媒の研究が精力的に行われている。

一般に、単一の半導体を用いた光触媒反応の効率は極めて悪いのが現状である。そこで、反応効率の改善方法として、母体となる半導体の表面に金属や酸化物の微粒子を助触媒として担持する手法が広く用いられてきた。種々の助触媒の中で、Cr は他の遷移金属と混合して酸化物を形成した際に可視光応答型光触媒 GaN:ZnO の反応活性を飛躍的に増大させることが発見され、大きな注目を集めた [Nature 440, 295 (2006); J. Catal. 243, 303 (2006)]。とりわけ、Rh や Cu と混合した際の Cr 酸化物 ($\text{Rh}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, CuCr_2O_4) は高い助触媒活性を示すことが明らかにされた [Catalysis Today 147, 173 (2009); Chem. Sci. 2, 1362 (2011)]。しかし、これらの助触媒を用いても依然として光触媒の実用化の目安となるエネルギー変換効率には遠く、さらなる材料探索が望まれている。現状では、Rh-Cr や Cu-Cr の酸化物系の助触媒活性のキーファクターはもとより、「なぜ Cr の混合が有効なのか？」という基本的な物理メカニズムが未知であり、性能向上・実用化に向けた高効率な光触媒(助触媒)開発は未だ手探り状態である。

既存の光触媒研究では「実際に反応を促進している半導体微粒子の表面構造が不均一であるため反応活性点を特定できていない」というマテリアルギャップ問題が立ちはだかり、また、表面科学研究としては「超高真空下で冷却した清浄表面に水分子を吸着させる従来の研究手法では、室温の大気圧下(液中)で実現している界面水分子の吸着状態を再現できていない」というプレッシャーギャップ問題が立ちはだかっている。分子スケールで光触媒反応機構を解明するためには、これら2つのギャップを克服する実験手法の開発が望まれる。

2. 研究の目的

【オペラント表面界面分光法の確立】

本研究では、光触媒・助触媒を模したモデル試料(構造・電子状態が well-defined な酸化物表面)を対象として、水蒸気雰囲気下での *in-situ* 表面界面振動分光法を構築することを目的とした(図 1)。光触媒(助触媒) 反応機構の解明に応用する礎を築く。

(1)数 Pa 以上の圧力領域で表面数層に形成される“擬似液体水層”の制御指針を確立する。

(2)表面界面に敏感かつ、吸着水分子の(ダイナミックダイポール)配向が解明可能な“ヘテロダイン検出和周波発生振動分光法[J. Am. Chem. Soc. 133, 16875 (2011).]”を well-defined な固体表面に吸着した水分子に適用する。

(3) well-defined な固体表面に擬似液体水層を形成させ、赤外吸収分光法・ヘテロダイン検出和周波発生振動分光法をプローブとして組み合わせることで、固体/擬似液体水界面を *in-situ* で観測するシステムを構築する(図 2)

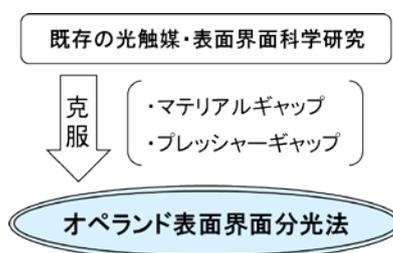


図 1. 本研究が目指す方向性

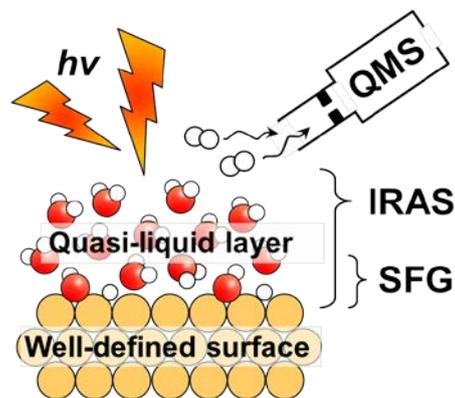


図 2. マテリアルギャップ、プレッシャーギャップを克服したオペラント表面界面振動分光法の概念図。

3. 研究の方法

(1) “擬似液体水層”の制御指針の確立

中赤外域の透過性に優れる CaF_2 窓を備えたステンレス(SUS304)製の高真空テストチャンバーを作成した。室温のテストチャンバーに 1~2000 Pa の水蒸気を圧力を制御して導

入し、吸着非平衡状態、及び吸着平衡状態下での CaF_2 表面吸着水の振動分光を行った。

(2)Pt(111)表面吸着水の和周波発生振動分光

ベース圧力 5.0×10^{-8} Pa の超高真空装置において、Ar スパッタリング(800 K)、 O_2 アニール処理(900 K)を行い、さらに 1150 K でフラッシュアニールすることで Pt(111)清浄表面を作成した。100 K-140 K に冷却した清浄 Pt(111)表面に H_2O 分子を数 L 曝露し、可視光(中心波長: 800 nm, パルス幅: 1 ps)と中赤外光(中心波長: ~ 3000 nm, パルス幅: 150 fs)を用いて水分子の赤外可視和周波発生振動分光(SFG)を行った。ヘテロダイン検出測定時に干渉させる SFG 光の局所振動子として、 LiNbO_3 を、ヘテロダイン検出測定のテスト試料として GaAs を用いた。

(3)Well-defined なモデル酸化物表面の作成

ベース圧力 5.0×10^{-8} Pa の超高真空装置において、Ar スパッタ(900 K)、 O_2 アニール処理(1000 K)を行い、さらに 1150 K でフラッシュアニールすることで Cr(110)清浄表面を作成した。さらに、酸素雰囲気下で 625 K に加熱して表面を酸化させることで、 $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ 面を作成した。

4. 研究成果

(1) 図 3(a)に、各定常圧力における室温の CaF_2 表面上の吸着水の赤外吸収スペクトルを示す。2700 cm^{-1} から 3700 cm^{-1} に及ぶブロードなスペクトルを、3 つのガウシアンで fitting した。図 3(b)に、3200 cm^{-1} , 3400 cm^{-1} 付近の fitting ピークのピーク高さの水圧力依存性を示す。

20 Pa において 3080, 3215, 3414 cm^{-1} に CaF_2 表面との相互作用に起因した表面 1, 2 層吸着水のピークが観測された。3415 cm^{-1} のピーク高さは圧力に対して線形に増加し、ピーク波長はバルク水由来の 3450 cm^{-1} に漸近する。1700 Pa における水の吸着量は 3 分子層に相当し、その振動スペクトルは液体的であることが分かった。以上から、室温の表面上に擬似液体水層を形成させ、圧力調節でその厚さを制御可能であることが明らかになった。

また、吸着非平衡条件下での圧力変化から、チャンパー及び窓材壁面での吸着に寄与する水分子の吸着状態密度を明らかにした。こ

れにより、曝露した水蒸気圧力の吸着脱離挙動を理解することができ、自在に水蒸気圧をコントロールする指針を得ることができた。

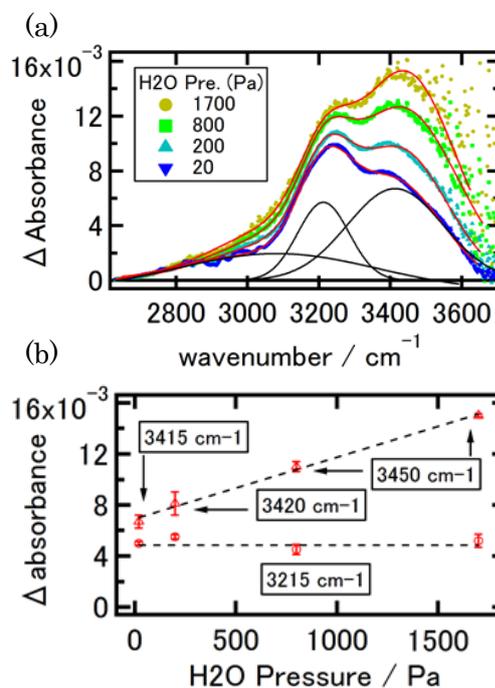


図 3. (a) 各定常圧力における室温の CaF_2 表面上の吸着水の赤外吸収スペクトル。(b) 3200 cm^{-1} , 3400 cm^{-1} 付近の fitting ピークのピーク高さの水圧力依存性。

(2) 図 4(a)に、GaAs の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルを示す。観測されたヘテロダイン検出信号から再現した電場の振幅は、ホモダイン検出 SFG の測定結果と一致した。このことは、テスト試料 GaAs においてヘテロダイン検出 SFG に成功したことを示している。

図 4(b)に、100 K の Pt(111)表面に水分子を 1 L 曝露させ、140 K にアニールした際のホモダイン検出 SFG ($|\chi^{(2)}|^2$) スペクトルを示す。140 K に昇温することで、 $|\chi^{(2)}|^2$ スペクトルの強度が増大することが明らかになった。このスペクトル強度の増大は、昇温による吸着水の disorder \rightarrow order 転移に由来すると考えられる。現在、この吸着水についてヘテロダイン検出 SFG ($\text{Im}\chi^{(2)}$) スペクトルの測定を継続している。

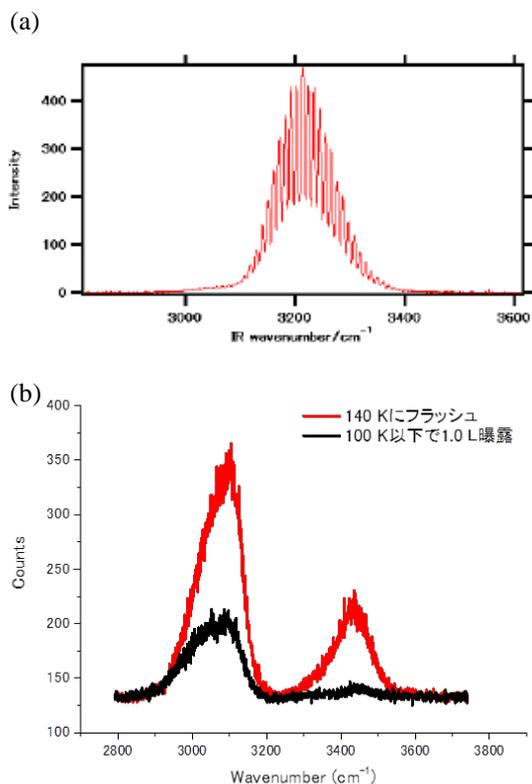


図 4. (a) GaAs のヘテロダイン検出 SFG スペクトル。(b) H₂O/Pt(111) のホモダイン検出 SFG スペクトル。

(3) 低速電子線回折、および X 線光電子分光の結果から、Cr(110)表面の酸化により Cr 終端の α -Cr₂O₃(0001)表面が作成できていることが明らかになった。現在、標準的な表面科学研究として 100 K に冷却した α -Cr₂O₃(0001)表面に水分子を吸着させ、XPS、UPS、IRAS の測定を行っている。 α -Cr₂O₃(0001)表面について酸素欠陥制御による表面水酸基量のコントロール法を確立する予定である。

上記項目(1)及び(2)の成果を組み合わせることで、光触媒・助触媒メカニズムを解明するためのオペランド表面界面振動分光法の礎を築くことができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ①. Toshiki SUGIMOTO, Kotaro TAKEYASU and Katsuyuki FUKUTANI: "Gas Behavior

in the Vacuum Chamber with a Single Adsorption Site on the Wall Surface: Origin of the Exponential Pressure Decay with the Time Constant of Sub-Kilo Seconds", J. Vac. Soc. Jpn. in press. 査読有

- ②. Kotaro TAKEYASU, Toshiki SUGIMOTO and Katsuyuki FUKUTANI: "Analysis of a pumping curve of water with the conversion equation from pressure to adsorption density of states", J. Vac. Soc. Jpn. in press. 査読有

- ③. Norihiro Aiga, Qingxin Jia, Kazuya Watanabe, Akihiko Kudo, Toshiki Sugimoto, and Yoshiyasu Matsumoto: "Electron-Phonon Coupling Dynamics at Oxygen Evolution Sites of Visible-Light-Driven Photocatalyst: Bismuth Vanadate", 査読有, J. Phys. Chem. C 2013, 117, 9881.

[学会発表] (計 6 件)

- ① 相賀則宏、ジア・チンシン、渡邊一也、工藤昭彦、杉本敏樹、松本吉泰、「可視光応答型光触媒 BiVO₄ 表面のホールトラップサイトにおける電子格相互作用の観測」分子研研究会「先端的レーザー分光の若手シンポジウム」2013 年 2 月 13 日、分子科学研究所

- ② Norihiro Aiga, Jia Qingxin, Kazuya Watanabe, Akihiko Kudo, Toshiki Sugimoto and Yoshiyasu Matsumoto: "Coherent Phonons at Hole Trapping Sites of Visible-light-driven Photocatalyst BiVO₄" Lorentz Center Workshop "Dynamical Phenomena at Surfaces" 26 Nov. 2012, Leiden, Netherlands

- ③ 杉本敏樹、武安光太郎、福谷克之、「 δ 関数型の吸着状態密度を持つ真空容器内のガスの挙動」、第 53 回真空に関する連合講演会、2012 年 11 月 15 日、甲南大学ポートアイランドキャンパス

- ④ 武安光太郎、杉本敏樹、福谷克之、「圧力-吸着状態密度変換式による実排気曲線の解析」、第 53 回真空に関する連合講演会、2012 年 11 月 15 日、甲南大学ポートアイランドキャンパス

- ⑤ 奥村直、杉本敏樹、渡邊一也、松本吉泰、「Cr₂O₃ 表面での H₂O 分解及び H₂ 発生の

解明に向けた装置開発」、第3回真空・表面科学若手勉強会、2012年11月13日、甲南大学ポートアイランドキャンパス

- ⑥ 大関真生、白井健次、杉本敏樹、渡邊一也、松本吉泰、「CaF₂製真空容器窓材への水吸着挙動」、第3回真空・表面科学若手勉強会、2012年11月13日、甲南大学ポートアイランドキャンパス

[その他]

ホームページ等

<http://www.kuchem.kyoto-u.ac.jp/organization/member/toshiki.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉本敏樹 (SUGIMOTO TOSHIKI)

京都大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：00630782

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし